

Hochschule Emden / Leer	Physikalische Chemie	Vers. Nr. 12 Mai 2010
Heterogene Katalyse: Zerfall vom Wasserstoffperoxid an Braunstein		

### Allgemeine Grundlagen

Geschwindigkeitsgleichung, Reaktionsordnung, Reaktionsmechanismus, Aktivierungsenergie, Katalyse.

### Grundlagen zum Versuch

Wird eine Zerfallsreaktion durch eine feste Phase katalysiert, so erwartet man im einfachsten Falle eine Geschwindigkeitsgleichung 0. oder 1. Ordnung.

$$0.\text{Ordnung: } c = c_0 - k t \quad (1)$$

$$1.\text{Ordnung: } \ln \frac{c_0}{c} = k t \quad (2)$$

Lässt man die Reaktion



in einem adiabatischen Kalorimeter vollständig ablaufen, dann erhält man aus dem gesamten Temperaturanstieg  $\Delta T_\infty$  die Reaktionsenthalpie  $\Delta H_R$  und aus dem zeitlichen Temperaturverlauf  $\Delta T = f(t)$  die Reaktionsordnung.

Am Ende der Reaktion ergibt sich folgende Enthalpiebilanz:

$$n_0 \cdot \overline{\Delta H} = C_k \cdot \Delta T_\infty \quad (4)$$

$n_0$  = Stoffmenge  $H_2O_2$  zu Beginn der Reaktion

$C_k$  = Wärmekapazität des Kalorimeters

Zu einem beliebigen Zeitpunkt der Reaktion gilt folgende Bilanzbeziehung:

$$(n_0 - n) \cdot \overline{\Delta H} = C_k \cdot \Delta T \quad (5)$$

Aus den Gleichungen 4 und 5 erhält man, da  $V = \text{const.}$ , nachstehende Beziehung, mittels der die Messergebnisse nach den Gleichungen 1 bzw. 2 auswertbar sind.

$$c = c_0 \cdot \left[ 1 - \frac{\Delta T}{\Delta T_\infty} \right] \quad (6)$$

## Aufgabenstellung

Es ist die Reaktionsenthalpie und die Kinetik (Reaktionsordnung und Geschwindigkeitskonstante) des durch Braunstein katalysierten Zerfalls von Wasserstoffperoxyd zu ermitteln. Die Bildungsenthalpie des Wasserstoffperoxyds ist daraus zu berechnen.

(Bildungsenthalpie von Wasser mit  $\Delta\bar{H}_f^0 = -285,84 \text{ kJ/mol}$ )

## Versuchsdurchführung

Die Reaktionsenthalpie wird in einem adiabatischen Kalorimeter (Dewargefäß) über die Temperaturänderung bestimmt.

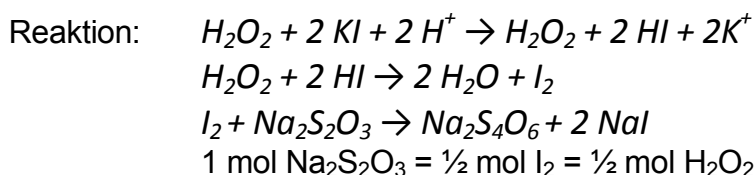
### 1. Gehaltbestimmung der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung durch Jodometrie:

Titration der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung: Der Gehalt der etwa 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung wird jodometrisch bestimmt. Zu diesem Zweck werden 5 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung auf 500 ml mit H<sub>2</sub>O verdünnt und davon 3mal je 10 ml zur Titration mit 0,1 n Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entnommen.

Zusatz:

- etwas (ca. 1 ml) Ammoniumheptamolybdat
- etwas 0.5 mol/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (10 ml)
- etwas KI (Rot-Schwarz-Färbung)
- etwas Stärke (erst kurz vor dem Endpunkt)

Es wird zunächst bis zur schwachen Gelbfärbung titriert, danach erfolgt die Zugabe von Stärkelösung. Dann wird mit 0,1 n Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bis zur vollständigen Entfärbung weiter titriert.



### 2. Kinetik - Reaktionsverlauf:

Ein Dewargefäß wird mit 1200 ml dest. H<sub>2</sub>O und ca. 3,5 g pulverisiertes Braunstein gefüllt und verschlossen.

Anschließend werden genau 10 ml der 30%igen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung in das Glasrohr pipettiert und dieses in das Dewargefäß gehängt. Der Rührer wird eingeschaltet und die Temperatur beobachtet. Dazu wird zunächst 5 min jede Minute die Temperatur notiert.

Nach dieser Zeit wird das Glasrohr mit dem Handgebläse entleert und gleichzeitig die Stoppuhr gestartet = Startzeitpunkt der Reaktion. Der Temperaturverlauf der Reaktion wird als Funktion der Zeit aufgenommen – zu Beginn in Abständen von ca. 15 s später in längeren Zeitabständen. Die Reaktion ist beendet, wenn die Temperatur einen konstanten Wert erreicht hat (ca. 20-30 min). Der Versuch ist mindestens zweimal durchzuführen.

## Versuchsauswertung

1. Graphische Darstellung  $T = f(t)$
2. Ermittlung Zerfallsenthalpie
3. Bestimmung der Reaktionsordnung und der Geschwindigkeitskonstante
4. Bildungsenthalpie von  $H_2O_2$

## Zubehör

1 Dewargefäß	$H_2O_2$ ca. 30 %
1 Glasrohr mit Siphon und Handgebläse	$MnO_2$ fest
1 Digitalthermometer mit Fühler	$H_2SO_4$ 0,5 mol/l
1 Rührmotor mit Rührer	Stärke-Lösung
1 Messzylinder (600 oder 1000 ml)	$(NH_4)_6 Mo_7 O_{24} \cdot 4 H_2O$ gesättigte Lösung
1 Bürette (25 ml)	KJ fest
3 Erlenmeyerkolben (300 ml)	$Na_2S_2O_3$ 0,1 mol/l
1 Becherglas (100 ml)	
1 Stoppuhr	
1 Messkolben (500 ml)	